

CONFIRMATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

---ooo:O:ooo---

In re Application of

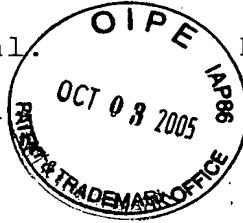
Group Art Unit: 1754

Teruhiko NAWATA, et al.

Examiner: Ngoc-Yen M. Nguyen

Serial No. 10/717,281

Filed: 11/19/2003



For: AS-GROWN SINGLE CRYSTAL OF ALKALINE EARTH METAL FLUORIDE

The Honorable Commissioner of Patents and Trademarks
United States Patent and Trademark Office
Washington, D. C. 20231

Sir:

DECLARATION UNDER 37 CFR 1.132

I, Teruhiko NAWATA, declare and state that:

1. In March, 1989, I was graduated from the graduate course of Kyushu University, Engineering Research Department, majoring in nuclear engineering and received a degree of Master of Engineering from the same University.

Since April, 1989, I have been an employee of TOKUYAMA CORPORATION, and till the present time I have been engaged in the research and development work concerning polymer science, polymer processing and crystal growth.

2. I am a co-inventor of the invention described in the specification of the above-identified application.

3... I carried out the following experiments.

Comparative Experiment A

Pulling of a calcium fluoride single crystal was carried out in the same manner as in Example 1 of the specification, except that in the single crystal pulling apparatus of Fig. 1, the barrier (13) was not provided. As a result, an as-grown single crystal of calcium fluoride having a straight barrel part maximum diameter of 28 cm and a weight of 16.5 kg was prepared. The length of the straight barrel part of the as-grown single crystal was 6 cm. The main crystal growth plane was the (111)plane.

Measurement of a light transmittance of the as-grown single crystal at a wavelength of 632.8 nm resulted in 72.5%.

Comparative Experiment B

Pulling of a calcium fluoride single crystal was carried out in the same manner as in Example 4 of the specification, except that in the single crystal pulling apparatus of Fig. 1, the barrier (13) was not provided. As a result, an as-grown single crystal of calcium fluoride having a straight barrel part maximum diameter of 22 cm and a weight of 17.0 kg was prepared. The length of the straight barrel part of the as-grown single crystal was 9 cm. The main crystal growth plane was the (100)plane.

Measurement of a light transmittance of the as-grown single crystal at a wavelength of 632.8 nm resulted in 68.5%.

Comparative Experiment C

Pulling of a barium fluoride single crystal was carried out in the same manner as in Example 7 of the specification, except that in the single crystal pulling apparatus of Fig. 1, the barrier (13) was not provided. As a result, an as-grown single crystal of barium fluoride having a straight barrel part maximum diameter of 26 cm and a weight of 27 kg was prepared. The length of the straight barrel part of the as-grown single crystal was 9 cm. The main crystal growth plane was the (111)plane.

Measurement of a light transmittance of the as-grown single crystal at a wavelength of 632.8 nm resulted in 72.1%.

Comparative Experiment D

Pulling of a barium fluoride single crystal was carried out in the same manner as in Example 10 of the specification, except that in the single crystal pulling apparatus of Fig. 1, the barrier (13) was not provided. As a result, an as-grown single crystal of barium fluoride having a straight barrel part maximum diameter of 26 cm and a weight of 22 kg was prepared. The length of the straight barrel part of the as-grown single crystal was 7 cm. The main crystal growth plane was the (100)plane.

Measurement of a light transmittance of the as-grown single crystal at a wavelength of 632.8 nm resulted in 70.8%.

The undersigned declares further that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Respectfully submitted,

Teruhiko Nawata

Teruhiko NAWATA

This 14th day of September, 2005

BEST AVAILABLE COPY

現代エレクトロニクスを支える 単結晶成長技術

Technology for Single Crystal Growth

日本学術振興会 結晶成長の科学と技術

第161委員会編

福田承生・干川圭吾 編著

培風館

Baifukan

編著者略歴

福田 承生 (Tsuguo Fukuda)

1964年 東京大学理学部卒業

理学博士

現在 東北大学金属材料研究所教授

干川 圭吾 (Keigo Hoshikawa)

1967年 信州大学工学部卒業

工学博士

現在 信州大学教育学部教授

© 福田承生・干川圭吾 1999

1999年 6月25日 初版発行

Published on June 25th, 1999.

現代エレクトロニクスを支える
単結晶成長技術

編著者 福田 承生
干川 圭吾
発行者 山本 格

発行所 株式会社 培風館 Baifukan
東京都千代田区九段南4-3-12・郵便番号102-8260
電話(03)3262-5256(代表)・ fax 00140-7-44725

中央印刷・三水舎製本

PRINTED IN JAPAN

ISBN4-563-03538-6 C3055

文
ととし
マン
。ま
とつわ

目 次 Contents

見か
多々
という
頁目と
書の大
て執筆
ような
り内容
資産”
満足し

ずの短
)の取
束べま
なご助
も多大
ます。
から日
志のな
に)日本

吾

第1編 総 論

- 1.1.1 はじめに2
- 1.1.2 バルク単結晶製造のはじまりと現在の
単結晶マーケットサイズ4
- 1.1.3 日本のバルク単結晶開発の歩み6
- 1.1.4 バルク単結晶作製技術の変遷7
- 1.1.5 単結晶成長技術の開発展望と注目された技術10

第2編 シリコン結晶

- 2.1 CZ法Si結晶 16
 - 2.1.1 はじめに16
 - 2.1.2 CZ法Si単結晶の成長原理と特徴17
 - 2.1.3 大口径化と高品質化19
 - 2.1.4 日本と世界の結晶メーカーの変遷34
 - 2.1.5 おわりに36
- 2.2 融液内熱・物質移動解析 40
 - 2.2.1 はじめに40
 - 2.2.2 CZ-Si系の融液・熱流と温度分布40
 - 2.2.3 結晶育成の操作パラメータ41
 - 2.2.4 数値シミュレーションと実験41
 - 2.2.5 融液流動に関する研究の今後の展開52
 - 2.2.6 ま と め53

v

現代の
な役割
に関し
成書
技術
液あ
術」を
化合物
電結晶
の種類
用、反
術、並
経過
豊富
り、目
であ

vi		目次
2.3	酸素濃度制御	55
2.3.1	はじめに	55
2.3.2	酸素の流れと移動機構	55
2.3.3	カスプ磁界印加による酸素濃度制御	63
2.3.4	酸素濃度制御に関する研究の流れ	68
2.3.5	おわりに	72
2.4	grown-in 欠陥制御	74
2.4.1	はじめに	74
2.4.2	grown-in 欠陥の発見とその実態	74
2.4.3	grown-in 欠陥形成機構	78
2.4.4	grown-in 欠陥の制御	85
2.4.5	おわりに	91
2.5	FZ 法 Si 結晶	94
2.5.1	はじめに	94
2.5.2	FZ-Si 成長の原理と特徴	94
2.5.3	結晶の高品質化、大型化	99
2.5.4	対流・熱解析	104
2.5.5	デバイス応用の特徴	109
2.5.6	技術開発の経緯	111
2.5.7	おわりに	113

第3編 化合物半導体結晶

3.1	LEC 法 GaAs 結晶	116
3.1.1	はじめに	116
3.1.2	LEC 法の原理と特徴、そして研究の始まり	116
3.1.3	半絶縁性とその制御	119
3.1.4	マイクロ特性均一化(アニーリング)	121
3.1.5	大口径・長尺技術	127
3.1.6	技術開発の経過	131
3.1.7	おわりに	131
3.2	LEC 結晶の転位と熱応力解析	133
3.2.1	はじめに	133
3.2.2	LEC 法と結晶欠陥	133

装幀

次

目 次

vii

55

3.2.3	成長結晶中の熱流と温度分布	135
3.2.4	熱応力解析と転位密度分布	139
3.2.5	結晶成長モデルと転位密度	142
3.2.6	おわりに	148

3.3 HB 法 GaAs 結晶 151

3.3.1	はじめに	151
3.3.2	HB-GaAs の成長原理と特徴	152
3.3.3	3 T-HB 法の開発	157
3.3.4	不純物ドーピング制御	162
3.3.5	大型単結晶成長	164
3.3.6	今後の課題—成長法による住み分け—	171
3.3.7	おわりに	173

3.4 LEC 法, VGF 法 InP 結晶 176

3.4.1	はじめに	176
3.4.2	多結晶合成	177
3.4.3	LEC 法の原理と特徴	180
3.4.4	VGF 法の原理と特徴	183
3.4.5	高品質化	184
3.4.6	半絶縁性化	186
3.4.7	技術開発の経緯	188
3.4.8	おわりに	189

第 4 編 光学応用結晶

116

4.1 ブリッジマン法 CaF_2 結晶 194

4.1.1	はじめに	194
4.1.2	CaF_2 結晶の機能と応用	194
4.1.3	ブリッジマン法による成長原理と特徴	199
4.1.4	結晶の高品質・大型化	204
4.1.5	技術開発の経過	207
4.1.6	おわりに	208

4.2 CZ 法 YAG 結晶 210

4.2.1	はじめに	210
4.2.2	YAG 結晶の機能と応用	210

現代
な役
に関
成害
技術
液あ
術」
化合
電結
の種
用、
術、
経過
豊富
り、
であ

viii

目 次

4.2.3	結晶育成原理と特徴	217
4.2.4	結晶の大型化と高品質化	222
4.2.5	レーザ結晶開発の経過	224
4.2.6	おわりに	225
4.3	ベルヌーイ法サファイア結晶	226
4.3.1	はじめに	226
4.3.2	サファイアの物性	226
4.3.3	サファイアの工業的製造方法	228
4.3.4	ベルヌーイ法による結晶製造	229
4.3.5	酸化物単結晶基板加工と表面処理	237
4.3.6	ま と め	240
4.4	LPE 法 Bi 置換鉄ガーネット単結晶	241
4.4.1	はじめに	241
4.4.2	希土類鉄ガーネット	241
4.4.3	Bi 置換鉄ガーネット単結晶の光部品への応用	245
4.4.4	単結晶膜の育成	248
4.4.5	単結晶育成用基板	253
4.4.6	Bi 置換鉄ガーネット単結晶開発の経緯	254
4.4.7	おわりに	256
4.5	フラックス法 KTP 結晶	258
4.5.1	ま え が き	258
4.5.2	KTP 結晶の基礎物性	260
4.5.3	結 晶 育 成	263
4.5.4	結晶の評価	269
4.5.5	透過率の改善	273
4.5.6	あ と が き	275
4.6	フラックス法 CLBO 結晶	278
4.6.1	ま え が き	278
4.6.2	新結晶の探索	279
4.6.3	CLBO 結晶の構造と結晶育成	282
4.6.4	CLBO 結晶の光学的特性	286
4.6.5	む す び	289
4.7	FZ 法 TiO₂ 結晶	290
4.7.1	はじめに	290
4.7.2	TiO ₂ 結晶の機能と応用	291
4.7.3	FZ 法——TiO ₂ 結晶の成長原理と特徴	296

表帳 山

次

目 次

ix

4.7.4	大型高品質化	302
4.7.5	関連の TiO_2 成長技術	306
4.7.6	技術開発の経過	309
4.7.7	おわりに	311

226

第5編 圧電結晶

5.1	水熱合成人工水晶	314
5.1.1	はじめに	314
5.1.2	人工水晶の育成と品質	315
5.1.3	オートクレーブ内対流の解析	317
5.1.4	育成条件とモルフォロジー(晶癖)	321
5.1.5	生成鉱物とその制御	322
5.1.6	水晶の光学特性による品質評価	325
5.1.7	電界拉散処理(スリーピング)	330
5.1.8	線状欠陥	334
5.1.9	おわりに	337
5.2	CZ法 LN, LT 結晶	339
5.2.1	はじめに	339
5.2.2	LN, LT 単結晶の機能と応用	339
5.2.3	LN, LT 結晶の育成方法	343
5.2.4	LN, LT 結晶技術開発の経緯	357
5.2.5	おわりに	359
5.3	ブリッジマン法 LBO 結晶	362
5.3.1	はじめに	362
5.3.2	LBO 結晶の特性	363
5.3.3	LBO 結晶の育成	367
5.3.4	改良型ブリッジマン法による大型 LBO 結晶の育成	372
5.3.5	おわりに	376

258

278

290

現
な
に
成
技
液
術
化
電
の
用
術
経
豊
り
で

x

目 次

第 6 編 磁気応用結晶

6.1	ブリッジマン法 MnZn フェライト結晶	380
6.1.1	まえがき	380
6.1.2	MnZn フェライト結晶の機能と応用	380
6.1.3	MnZn フェライト単結晶育成法の原理と特徴	383
6.1.4	MnZn フェライト単結晶の大型化と高品質化	384
6.1.5	ブリッジマン法以外の MnZn 単結晶育成	389
6.1.6	関連する主な磁性フェライト単結晶の製造法	391
6.1.7	MnZn フェライト単結晶成長技術開発の経過	392
6.1.8	エピソード	395
6.1.9	あとがき	397
	和文索引	399
	欧文索引	403

装幀

4.1

ブリッジマン法 CaF_2 結晶

4.1.1 はじめに

天然に蛍石として産出され、 0.125μ の真空紫外域から 10μ に至る赤外域までのきわめてすぐれた透過性、波長による屈折率変化を持ち、耐水性、耐薬品性、耐熱性等、化学的・物理的に安定な結晶として、ウィンドウ、レンズ、プリズム等広範囲にわたる光学部品の材料として用いられる。 CaF_2 結晶は原料により、天然の蛍石を使用した可視・赤外用(蛍光性)と合成原料を使用した紫外用(無蛍光)の2種類がある。最近紫外用の中でも、エキシマレーザ用(リソグラフィ用)の光学部品材料として、無歪・均質性・耐エキシマ性を改良した高品質・大形の結晶育成の研究がさかんに行なわれている。現在、直径300mm位迄の単結晶がブリッジマン法で育成されている。

4.1.2 CaF_2 結晶の機能と応用

(1) CaF_2

CaF_2 結晶の諸特性を表4.1.1に示す(参考までに他のフッ化物結晶も記載)。この結晶の構造は蛍石型構造と呼ばれ、カルシウム原子が最密充填配置をとり、その四面体型サイトの全部をフッ素原子が占めている。カルシウム原子が面心立方になっており、フッ素原子は四面体型に配置された4つのカルシウムによって囲まれている。それぞれのカルシウム原子は、立方体の頂点に配位された8つのフッ素原子によって囲まれている。したがって、この構造は8:4配位である面心の立方晶系に属し、光学軸は等軸である。図4.1.1に示すように、真空紫外域から赤外域までの広範囲に良好な透過率を示すことや、Malitson³⁾の測定で、 $0.22\mu\text{m}$ で0.5819より減少し、 $1.6\mu\text{m}$ で最小の

4.1 ブリッジマン法 CaF_2 結晶

195

表 4.1.1 フッ化物結晶の諸特性

	CaF_2	MgF_2	BaF_2	LiF
結晶系	立方晶系	正方晶系 割れにくい 又はC軸に平行	立方晶系	立方晶系
劈開面	111		111	100
透過波長域(μ)	0.13~12.0	0.11~7.5	0.15~15.0	0.11~9.0
比重	3.179	3.155	4.830	2.639
融点($^{\circ}\text{C}$)	1,400	1,255	1,280	870
二面反射損失(%)	5.6(4μ)	4.8(可視光)	6.0(4μ)	4.4(4μ)
硬度(Knoop No.)	158	415	82	102~113
溶解度(水100gに溶けるg数)	1.6×10^{-3} (18 $^{\circ}\text{C}$)	7.6×10^{-3} (18 $^{\circ}\text{C}$)	0.12(25 $^{\circ}\text{C}$)	0.27(18 $^{\circ}\text{C}$)
比熱(cal/g $^{\circ}\text{C}$)	0.204(0 $^{\circ}\text{C}$)	0.270	-----	0.373(10 $^{\circ}\text{C}$)
熱伝導率(cal/cmsec $^{\circ}\text{C}$)	2.92×10^{-3}	5.17×10^{-2} (C軸平行) 8.03×10^{-2} (C軸垂直)	2.8×10^{-2}	2.7×10^{-2}
熱膨張係数($^{\circ}\text{C}$)	24×10^{-6}	12.8×10^{-6} (C軸平行) 18.9×10^{-6} (C軸垂直)	18.4×10^{-6}	37×10^{-6}
見掛けの弾性限界(kg/cm 2) ¹⁾	372.63	506.21	274.20	111.09
光学軸	等軸	1軸	等軸	等軸
屈折率				
0.2 μ	1.49531	no1.42720 ne1.44072		1.44440
0.4	1.44185	no1.38386 ²⁾ ne1.39593 ²⁾	1.48484	1.39994
0.6	1.43356	no1.37752 ²⁾ ne1.38930 ²⁾	1.47412	1.39181
0.8	1.43052	但し	1.47040	1.38896
1.0	1.42888	no:常光線	1.46856	1.38711
2.0	1.42385	ne:異常光線	1.46460	1.37875
3.0	1.41785		1.46115	1.36600
4.0	1.40963		1.45670	1.34942
5.0	1.39895		1.45102	1.32661
バンドギャップエネルギー(eV)	10.0	11.8	9.1	11.6

0.0046 となり、9.80 μm で 0.0284 に増加する特異な光分散(アッペ数[†]: 95)をもっている。他の光学材料の組合せにより、色消レンズ(アポクロマト)として用いられる。紫外線レーザによって結晶にカラーセンターが発生し、

[†] 分散に対する屈折度の比を示した光学媒質の定数。異なった波長を異なった方向へ屈折させる度合いで、高いアッペ数の媒質は異なった波長に対しての光線の屈折の度合いによる分散は少ない。

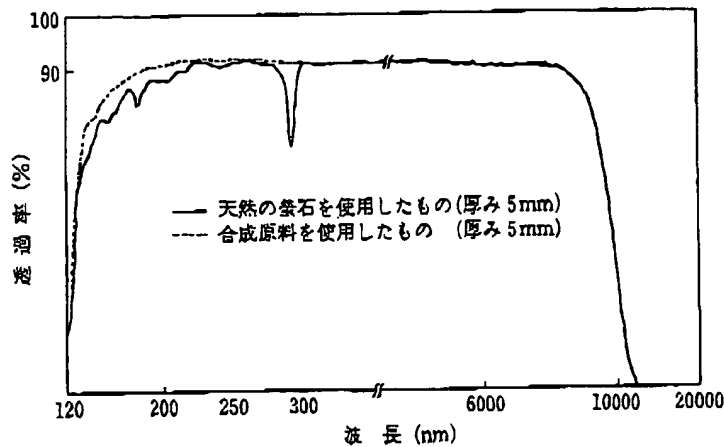


図 4.1.1 フッ化カルシウム透過率データ

透過率が低下する現象があるが、一般的には合成石英ガラスのバンドギャップエネルギーは 7.8 eV で、表 4.1.1 に記載したフッ化物結晶より狭い値を示す。光の吸収は、このバンドギャップの広いものほど起こりにくく、2 光子吸収が起こることで説明できる。次式は光子のエネルギー換算式である。

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

仮に KrF エキシマレーザ (248 nm) を使用した場合、5 eV のため、2 光子吸収が起これば 10.0 eV の励起エネルギーを得て、それ以下のバンドギャップの物質は光吸収を起こす。このことより CaF_2 は合成石英より、透過率低下がない。しかしながら ArF エキシマレーザ (193 nm) では 2 光子吸収エネルギーが 12.85 eV となり、吸収の可能性がある。この結晶は、フッ化物結晶の中では水に対する溶解度は $1.6 \times 10^{-3} \text{ g}$ (水 100 g に溶ける g 数, 18°C) で最も小さく、耐水性、耐薬品性、耐熱性など化学的・物理的に安定な結晶である。エッチング液には次のようなものがある。

- ① HCl
- ② $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 濃溶液 (加熱)
- ③ H_2SO_4 (10~30 分)
- ④ H_2SO_4 (55°C, 1 分)
- ⑤ 濃リン酸 (140°C, 1 分)

この他に適当な稀土類元素をドーブすることにより、レーザ結晶⁴⁾や放射線測定用のシンチレータ結晶として用いられる。この結晶の切断・成形・研磨法

結晶

4.1 ブリッジマン法 CaF_2 結晶

197

は通常の光学ガラスや石英ガラスに比べて劈開性があるので、機械的強度が弱く、また急激な温度変化で割れる可能性があるので、注意が必要である。研磨後は反射防止や保護のためにコーティングをして、光学部品に供する。表 4.1.1 に記載されたような優れた諸特性ゆえに、現在種々の用途に使用されている。代表的な使用例は下記の通りである。

- ① 分析機器の透過窓材(分光器のセル, 赤外ガス分析装置, 輻射温度計, 遠赤外域における残留線の波長特性を利用したフィルタ等)
- ② 顕微鏡, 望遠鏡, カメラ等のレンズ材料
- ③ エキシマレーザ発振器の窓, ビームスプリッタ, プリズム材料
- ④ エキシマリソグラフィの光学材料
- ⑤ ミサイル誘導窓材(ドーム)
- ⑥ エピタキシャル成長の基板材料

等がある。高品質, 大形化, 低価格にすることにより, 今後さらなる用途が開ける結晶である。

(2) 関連結晶

表 4.1.1 に記載してある CaF_2 , MgF_2 , BaF_2 , LiF の他にも, PbF_2 , CeF_3 , SrF_2 等の単結晶もすでに CaF_2 と同様なブリッジマン-ストックバーガー法で、育成されている。これらは CaF_2 では物性的に満足できない場合、その目的で使用されている。その特性を簡単に説明する。

(a) MgF_2

$0.11\mu\text{m}$ の真空紫外域から $7.5\mu\text{m}$ の赤外域までの波長で使用できる。この結晶は正方晶系で光学軸は c 軸になり、複屈折をもっている。したがって、紫外域での偏光素子やウォラストンプリズムに使用できる。バンドギャップエネルギーが大きいので、エキシマレーザ用窓材としてはフッ化物結晶の中では最適である。レンズ材として使用する場合は、複屈折の影響を少なくするために、光学軸に沿って光を入射させることを推奨する。また屈折率が小さく、硬度が高く (Knoop 数: 415)、かつ空気中で安定であるので、この結晶の細粒は光学素子面に蒸着して、反射防止や多層膜干渉フィルタの成分として使用されている。大口径の結晶を育成するときには、c 軸が成長面になるような種子結晶をルツボの先端に入れる必要がある。

(b) BaF_2

この結晶は CaF_2 と同様な結晶構造で、 $0.15\mu\text{m}$ の真空紫外域からフッ化物結晶としては最長の $15\mu\text{m}$ の赤外域までの、広い波長域で使用できる。また

ンブ
す。
又が及収
の物
がな
ーが
では
く、
チン討編
審法

Reststrahlen⁵⁾ フィルタとして 30~60 μm に用いられます。15 μm までの赤外線透過させるので、 CO_2 レーザの窓材や輻射温度計の入射窓材に使用されているが、水に対する溶解度が比較的大きく、(0.12 g, 25°C) 空気中の水分で表面がくもりやすいので、紫外域での窓材には不向である。また、この結晶は無機シンチレータの中では最も速い減衰定数をもっているのも、時間分解能を問題にする放射線測定系の検出器⁶⁾ に使用されています。特に高エネルギー γ 線および電子線用カロリメータとして、 γ 線のエネルギー測定や電子とハドロン⁷⁾ の弁別に有用である。一般にフッ化物結晶は、ラディエーションに強いことが特徴である (10^6 ~ 10^7 Rad の照射でも透過率が低下しないことが知られている)。

(c) LiF

この結晶は NaCl と同様な結晶構造をもつ立方晶系で、0.105 μm の真空紫外域から 7 μm の赤外域までの波長域で使用できる。紫外域では、フッ化物結晶の中では最も短い波長まで透過できる。格子欠陥の少ない結晶は(チョクラルスキー法で育成したものが多い) X 線モノクロメータ用結晶に使用される。劈開面を使用したいときは高レベルの放射線を照射した後、割っていただきたい。きれいな劈開面が得られる。黄色のカラーセンターができるが、450°C (真空中) でアニールすることで色が消える。この性質を利用して、TLD といわれる放射線線量計の検出素子にも使用されている。

(d) PbF_2

0.29 μm の紫外域から 11.6 μm の赤外域の範囲で使用できる。フッ化物結晶の中では比重が最も大きく、屈折率が高いので、チェレンコフシンチレータとして、使用された報告⁷⁾ がある。この結晶は 824°C の融点をもち、融液からブリッジマン法で育成することができる。ただ、288°C で高温相(立方晶系: ホタル石形)から低温相(斜方晶系: 塩化鉛形)への構造相転移があるのが特徴であり、転移温度付近から室温までは早い速度で冷却する必要がある。

(e) CeF_3

BaF_2 と同様に、高エネルギー物理学用のカロリメータの検出器⁸⁾ として開発された。六方晶系で、融点が 1,460 と高く、育成中に微量な酸素の存在でも分解して白濁するので、大きな結晶を育成するには原料・スカベンジャー(原料に含まれる不純物と反応し、これを取り除く作用をする添加物)・成長雰囲気には注意が必要である。

以上は筆者が実際育成した結晶であるが、この他にも全固体紫外波長レーザーに応用できる LiCaAlF_6 、 YLiF_4 、 BaLiF_3 の結晶も CZ 法やブリッジマン法で

結晶

赤外

れて

で表

は無

を問

γ線

ドロ

こと

る)。

〔空紫

物結

・ヨク

みされ

ただ

、450°

LDと

化物結

レータ

液から

晶系：

が特徴

として

存在で

ジャー

成長雰

ミレーザ

ン法で

4.1 ブリッジマン法 CaF_2 結晶

199

育成されている報告⁹⁾もある。4.1.3 ブリッジマン法による CaF_2 成長原理と特徴

CaF_2 の結晶育成については、引上げ法^{10),11)} (CZ 法)、水平帯溶融法¹⁰⁾ (ZM 法)、垂直温度勾配法 (VGF 法) によっても育成されるが、ここでは現在量産製造されている引下げ法 (ブリッジマン-ストックパーガー法、以下 B-S 法と呼ぶ) について記述する。B-S 法についての学問的な記述は彼等の論文^{12),13)} に譲るが、この方法によって育成された結晶の例は多数あげることができる。Stockbager が CaF_2 にスカベンジャーを入れて成功したという報告¹⁴⁾ が 1949 年にあるが、爾来この方法に改良を加えて、現在に至っているのが現況である。

CZ 法ではルツボのストレスを受けないので、単結晶化や歪は良好であるという報告があるが、大口径化にはまだ時間が必要と思われる。また ZM 法では安定したゾーン長を維持するために、急激な温度勾配を形成するので、多結晶化したり、歪が多く大口径の単結晶化はむずかしいと思われる。また VGF 法はルツボの移動機構は不要であるが、結晶成長に適した炉内温度分布の実現のためには、炉の構造やその温度制御が B-S 法に比較して、複雑になるので、現実の結晶育成は炉の製作費用・炉の管理・品質等を考慮して、安定している B-S 法が一般的に採用されている。しかしながらいかなる方法で育成する場合でも、原料や炉内雰囲気は共通のテーマである。以下、順を追って説明する。

(1) 原 料

可視・赤外用には、不純物をあまり含んでいない天然の蛍石を選鉱し、粉碎後、酸で洗浄し、乾燥して原料とする。しかしながらこの原料には他のアルカリ土金属元素 (Mg, Sr, Ba, Ra) や稀土類元素 (Sc, Y, ランタニド元素) が含まれていたり、加水分解して酸化物を生じ、図 4.1.1 に示すように $0.3\mu\text{m}$ より短い紫外域に吸収があり、 $0.3\mu\text{m}$ より長い波長での透過窓やレンズ材料に限定される。一方、紫外域で使用する材料の原料としては、純度の高い合成原料が少要となる。一般には炭酸カルシウムに酸を反応させ、アンモニア水で中和し、乾燥後、真空中で焼成する。また後述するスカベンジャーとしての PbF_2 を均一に混ぜるために、塩基性炭酸鉛を入れて PbF_2 を共沈させる方法や、純度の高い水酸化カルシウムをスタート原料にして、アルカリ土属元素や稀土類元素等の不純物の少ない原料を得る方法もある。

表 4.1.2 CaF₂ 原料中の不純物(ステラケミファ(株)カタログより)

元素	Grade 1	Grade 2	Grade 3
Ba	<0.04	<3	<5
Ce	<0.01	<0.1	<0.5
Fe	<0.1	<0.5	<2
Mn	<0.04	<0.5	<1
Pb	<0.1	<1	<1
Y	<0.01	<0.1	<0.5

(ppm)

表 4.1.2 はある原料メーカーのカタログに記載されている高純度フッ化カルシウム原料の分析値である。製品仕様によりセレクトする必要がある。原料は室温でも加水分解する可能性があるため、保管には十分注意が必要である。通常合成原料は見掛け比重が小さいので、一度溶解したり、プレスしたりして、見掛け比重を大きくして、育成原料に供することもある。

(2) 育成装置

B-S 法は炉内に設定された温度勾配中をルツボが降下することによって、融液を結晶化させる方法である。図 4.1.2 にこの方法による炉の構造の一例を示す。通常は 1 つのヒータであるが(したがって温度勾配はヒータのスリット幅、保温筒、反射板等で調整)任意の温度分布を設定したいときには、ヒータを分割する。系全体の真空度はロータリーポンプと油拡散ポンプを使用して、到達真空度が $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) 以下の能力をもつ系にする。ヒータ・ルツボ・反射板・保温筒等の材質はカーボンで、あまり温度の高くならない部分はステンレスを使用する(以前はヒータに最も近い部分は熱遮断板として、モリブデンを使用した)。温度センサは Pt 13 Rh/Pt の熱電対を使用するのが一般的である。これに冷却できる引下棒と引下装置(引下げ速度 0.5~3 mm/h)をもつ高温真空炉である。新しい部品を使用するときには CaF₂ の融点(1400°C)以上で、熱処理する。

コントロールユニットはプログラム調節計、サイリスタレギュレータ、電力変換器、トランス等で構成されている。量産製造炉はシンプルで、故障がなく、取り出しやセットが簡単で、安全なことが望まれる。停電時でも冷却水だけは常に供給される対策が必要である。通常の管理は真空度・温度・電力・引下距離のチェックだけで済むように考えるべきである。

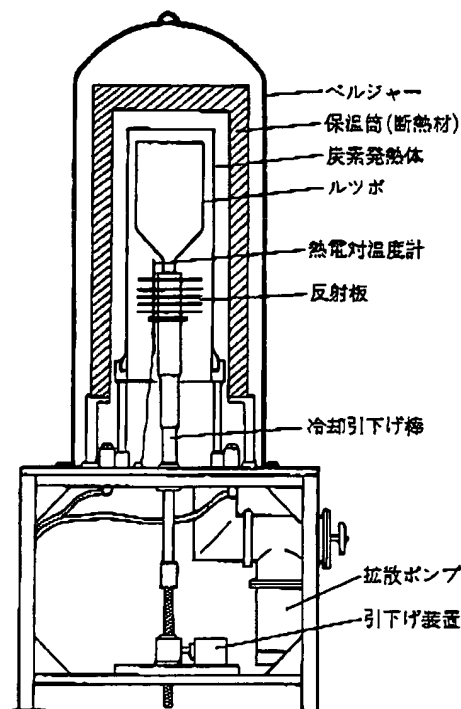
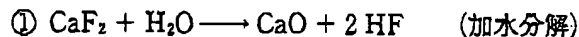


図 4.1.2 結晶成長炉

(3) スカベンジャー

できるだけ純度の高い結晶(高品質)を育成するには、 CaF_2 としての純度の高い原料を使用することはもちろんであるが、熔融までの間に、次のような高温化学反応が起こると考えられる。



等である。特に CaO (m.p. 2572°C , b.p. 2850°C) の生成は結晶が白濁する原因であるので(真空度の悪いときも起る)、反応性雰囲気にして、これを取り除く必要がある。このためにスカベンジャーを数% 添加する。一般にフッ化物結晶に使用されるスカベンジャーには表 4.1.3 のようなものがある。スカベンジャー自身が結晶中の新たな不純物にならないように注意が必要である。

PbF_2 を使用した場合、多量に添加しない限り、育成された結晶の ICP 発光分光分析では Pb は検出されていない。生成された PbO は (m.p. 900°C) PbO または炉内のカーボンと反応して Pb (m.p. 377.4°C) として、炉内の低温部分

表 4.1.3 フッ化物結晶のスカベンジャー

品名	分子量	融点(℃)	沸点(℃)	反応式
PbF ₂	245.21	855	1290	$\text{CaO} + \text{PbF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{PbO}$
ZnF ₂	103.38	872	1500	$\text{CaO} + \text{ZnF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{ZnO}$
CF ₄	88.0	-150	-15	$2\text{CaO} + \text{CF}_4 \rightarrow 2\text{CaF}_2 + \text{CO}_2$
(C ₂ F ₄) _n	100.0	327	400°以上で分解	$2\text{CaO} + \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CaF}_2 + 2\text{CO (or CO}_2 + \text{C)}$

に付着する。PbF₂を使用することを避けたい場合は、分解蒸気圧を考慮して、遷移金属フッ化物を使用する。CF₄(テトラフルオルメタン)、(C₂F₄)_n(四フッ化樹脂)を使用するとPbの吸収であるとされている205nmでの吸収等がなく、非常に有効であると報告¹⁵⁾されているが、筆者の経験では、カーボンが結晶中に異物として混入する可能性があるので、大口径結晶の育成には実用的ではないと思われる。ただし比重の大きいフッ化物結晶(BaF₂, PbF₂, CeF₃等)には結晶の上部にカーボンが集まり、有効であると考えている。スカベンジャーの量は使用する原料によって異なる。以前は原料が悪かったので苦勞したが、最近のものは安定しているので、できた結晶の透過率等を測定して、最少の量を添加する。

(4) 結晶成長

結晶成長に重要なことは温度勾配である。温度勾配は結晶の成長と共に変化するので、結晶成長速度は時間の関数である。したがって、結晶成長速度を一定にするにはヒータに加える電力量を調整する必要がある。結晶成長界面での温度勾配が大きいと、歪が発生し、小さいと泡等が入りやすくなる。この界面を通過する時間は引下速度に依存する。温度勾配を一定にする電力量および引下速度は育成する結晶の大きさによって異なり、単結晶または多結晶化、泡やクラックの発生、歪等の品質に関係する。

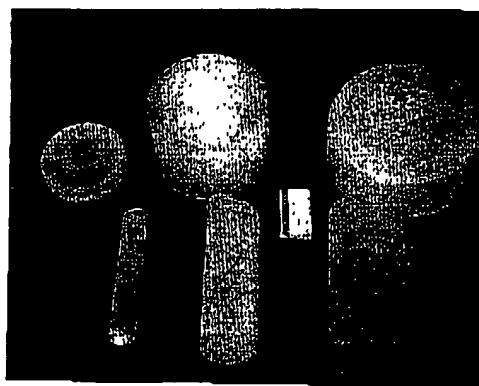
実際の炉の制御は、ルツボの底に固定した温度センサーでメルトの状態をモニターしながら、電力量をコントロールする電力制御方式と、あらかじめ定められた位置に温度センサーを固定して、温度センサーの信号で電力量をコントロールする温度制御方式の二つの方式がある。どちらもプログラム調節計より負荷電力量をサイリスタの点弧ユニットにフィードバックして制御する。

融解までの昇温プログラムは加水分解の抑制、スカベンジャーとの反応による酸化物の除去など原料の品質と充填量、スカベンジャーの種類と添加量、真空系の能力により、真空度と連動して決定する。特に吸着水分および残留酸素

結晶

4.1 ブリッジマン法 CaF_2 結晶

203

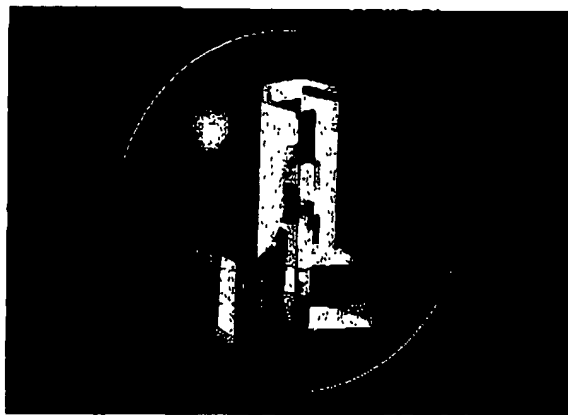
図 4.1.3 ブリッジマン法による CaF_2 単結晶*CaF₂ single crystals
obtained by
Bridgeman's method*

は原料と 300°C 近辺で急激に反応するので、低温域での脱水、脱気は重要である。スカベンジャーとの反応が終了し、かつ CaF_2 以外の反応生成物が融液中になくなり、完全な熔融状態に達した後、数時間放置し、熱的平衡状態および $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度の真空平衡状態を確認して、成長を開始する。所定の距離まで下げて、成長を終了する。

良質なシンプル結晶を育成する条件は、結晶成長面が水平またはやや凸であることが望ましく、特に直径が 200 mm 以上の結晶育成には次の点に留意すべきである。

- ① ルツボの中央底部より均一に放熱させる。
- ② ヒータおよび保温筒等によって、水平な等温分布を与える。
- ③ 最適な温度勾配と引下速度を決定する。

等があげられる。このようにしてできた直径の異なる種々の CaF_2 インゴット

図 4.1.4 CaF_2 光学部品

第4編 光学応用結晶

204

を図4.1.3に示す。通常育成を完了した結晶は、切断中の割れを防ぐために、700～850℃でアニールした後、ダイヤモンドバンドソーや砥粒多刃切断機で切断するか、または劈開で割った後、歪を問題にするレンズ材やプリズム材は融点より200～300℃低い温度でアニールして、できるだけ歪を抜く。図4.1.4に示すようなレンズ・プリズム等の光学部品として使用するの、この工程は重要である。結晶の大きさや歪の程度により、昇降速度を決定する。なお、このときも $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{HF}$ の反応が起こらぬように、HF気流中または不活性ガス雰囲気で行なう。

4.1.4 結晶の高品質・大形化

なぜ結晶の高品質・大形化が要求されているのかということについては Sematech 97 や Semicon Japan 97 のシンポジウムの光リソグラフィについて のセッションで、レーザ装置や露光装置メーカーから、KrF および ArF エキシマレーザを使用した最新の報告¹⁰⁾ がなされている。微細化をキーワードとした露光装置技術の進展はどどまるところを知らず、光源は KrF (248nm) の量産導入から ArF (193nm) の開発へと進んでいる。この装置の性能は次式に示す Rayleigh's 式で与えらる。

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA$$

$$DOF = k_2 \cdot \lambda / NA^2$$

ここで、 R ：分解能、 DOF ：焦点深度、 λ ：波長、 NA ：開口数、 k_1, k_2 ：定数である。

ArF を使用した場合、 NA を 0.7 として計算すると 0.13 μ ルール世代まで使用できることが ASET[†] における研究成果からほぼ定説化してきたようである。これらのレーザ装置や露光機の光学材料として、前述したように、紫外域

表 4.1.4 エキシマレーザ露光機に要求される光学材料の仕様
(Corliss et al; "Initial assessment of optical material and for 193 nm lithographic exposure tools." Sematech, April 29, 1997 より)

仕様	目標値
吸収係数 (レーザ照射前・後)	0.001cm^{-1} (二面反射損失を除き、内部透過率が10mmで99.9%以上)
均質性 (屈折率)	1ppm以下 (1×10^{-6} 以下)
歪 (複屈折)	1nm/cm以下

† ASET：新エネルギー・産業技術総合開発機構から研究委託を受けた技術研究組合超先端電子技術開発機構。

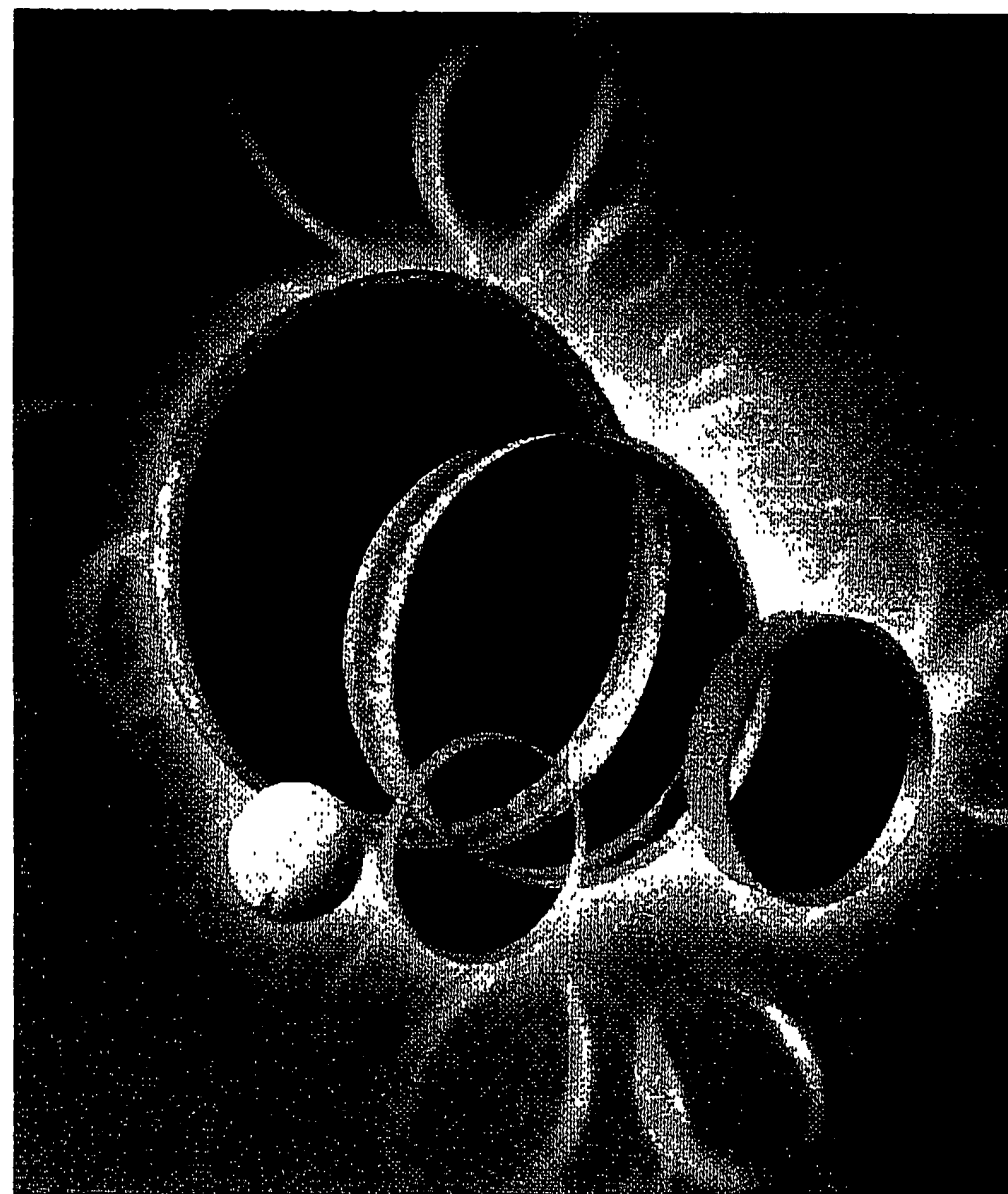
Hitachi Chemical

日立化成

テクニカルレポート

第43号
2004. 7

Hitachi Chemical Technical Report



HITACHI

ISBN 0888-8783

第 43 号

テクニカルレポート

日立化成

2004年 7月

巻頭言

21世紀の真の教養と「知の世界」の再構築
 —社学迷途を廻る専門職業人の活躍に支えられた五学五教—
 増田 俊

5

総 説

当社における生産技術の取り組み
 塚田一寛

7

論 文

キャパシタ内磁基板用高誘電率絶縁シート

15

柿代 恭・平田祥毅・熊倉俊彦・田邊真弘

次世代半導体リソグラフィ用大型CaF₂単結品

19

住谷武二・ナナムス・セングットパン・野島真希・草司幸弘・石橋治之

BGA/CSP対応ダイボンディングフィルム

25

加藤利彦・渡辺 修・藤井良二郎・山崎克夫・増子 崇

光スプリッタ用ポリマ光導波路基板の開発

29

宮寺信生・山本 礼・八木成行・黒田敏将・山口正利・舞岡 遊

フィルム塗工の乾燥シミュレータ

35

堀内浩平・平井圭明・千葉俊昭

MWB布線外視検査機

41

坂底 聡・安西理央

感光性フィルムの細包形態の環境適合化

45

石光 孝・石川正晴・海野陽一郎

エポキシMCL用塗工機の溶剤リサイクル技術

51

高橋 啓・飯塚正則・須藤守道

製品紹介

55~57

LCD用防湿絶縁材料 TF-4200

ダイレクト露光対応AAS樹脂 バイタックス V80KM

電子材料用高分子量アクリル樹脂 KS8000シリーズ

ビルドアップ用層間絶縁シート AS-6000GP (60,70 μm)

耐熱性向上高剛性基材 MCL-E-679F(R), FG(R)

U.D.C. 546.14*16:548.55:621.315.5-655.226:621.395.833

次世代半導体リソグラフィーレンズ用大型CaF₂単結晶

Large - Size CaF₂ Single Crystal for Next - Generation Lithography Lens

住谷圭二* Keiji Sumiya ナチムス セングットバン** Nachtmuthu Senguttuvan
 吉嵩真裕* Masahiro Aoshima 軍司章弘*** Akihito Gunji 石橋浩之**** Hiroyuki Ishibashi

半導体のデザインルールは90 nmノードに入り、65 nm、45 nmに順次微細化される計画である。これに運動する半導体リソグラフィー分野では、高解像度達成のために、合成石英 (SiO₂) より真空紫外領域で透過性に優れる〈111〉〈100〉方位のフッ化カルシウム (CaF₂) 単結晶がレンズ材料として注目されているが、大型単結晶の量産化が難しく、課題となっていた。当社では、ろつば構造の検討、炉内温度分布シミュレーション支援による育成・アニール条件の最適化、原料・スカベンジャーの適正化等を図った。その結果、〈111〉〈100〉いずれの方位においても直径240mm以上の大型単結晶を高効率で作製する技術を確立した。今後、本技術を活用した良質のCaF₂単結晶が半導体リソグラフィー分野の発展に寄与するものと期待する。

The design rule of semiconductors has come down to 90 nm node and will further turn into 65 nm and 45 nm nodes, for which <111> and <100> oriented calcium fluoride (CaF₂) single crystals are crucial. CaF₂, which excels synthetic quartz (SiO₂) in transmittance in the vacuum ultraviolet region has been attracting attention in the semiconductor lithography field as a lens material to achieve high resolution. In order to meet the demand for this application, mass production of large-size single crystals has become a problem. We have developed a new efficient production technology by examining the crucible structure, optimizing the growth and annealing condition with the support of simulation analysis, and also optimizing the raw materials and proper scavenger. This technology can afford <111> or <100> oriented CaF₂ single crystals of more than 240 mm diameter with a yield of 95% or more.

(1) 緒言

半導体のデザインルールは2004年には100 nmを切り、90 nmノードの量産が開始された。このような高解像度を実現する技術として、これまでの実績と高スループットの観点から、光リソグラフィーへの期待が大きい。レーザー光源としては、従来のKrF (248 nm) から、ArF (193 nm)、F₂ (157 nm)、EUV (13.5 nm) と短波長化する計画であり、65 nm、45 nmに順次微細化されるリソグラフィー技術が提唱されている¹⁾。光リソグラフィーに必須のレンズ材料としては、高解像度、低フレア、低収差を実現するため、真空紫外領域での透過率が従来の合成石英 (SiO₂) より優れるフッ化カルシウム (CaF₂) 単結晶が早い段階から注目されている。しかし、65 nmノード以下で本命視されていたF₂リソグラフィーについては、大量に必要とするCaF₂単結晶の量産化、ソフトベリクル開発などで技術やコストの課題が未解決である。その結果、代替技術としてCaF₂単結晶の使用量が少ないArF液浸リソグラフィーが急浮上し、45 nmノードまでの本命になりつつある²⁾。ArF法、ArF液浸法いずれにおいても、石英とともに良質で大型のCaF₂単結晶が必須の材料だが、現時点での各メーカーの育成効率は10~30%、高いところでも50%以下といわれており、育成効率の高い量産化技術確立が求められている³⁾。

当社では、1979年のPET用シンチレータ材料のBi₄Ge₃O₁₁ (BGO) 単結晶から最近の大型Ce添加Gd₂SiO₅ (GSO) 単結晶⁴⁾の開発に至るまで、チョクラルスキー法を中心とした高融点単結晶育成技術、大型単結晶育成技術、量産技術、シミュレーションによる炉内温度分布解析技術などの単結晶育成のコア技術を構築してきた。これらのコア技術をベースに、課題の多い大型CaF₂単結晶について、育成効率がよく成長方位制御が可能な技術開発を行った。以下、これらの開発内容について述べる。

(2) 大型CaF₂単結晶の技術課題

CaF₂単結晶は等軸晶系に属する結晶であり、従来、結晶軸に依存しない等方的な屈折率を示すと考えられていた。このことから、他の方位に比べて育成しやすいと考えられる〈111〉方位の単結晶が作られ、〈111〉方位のレンズが使われていた。しかし2001年Burnettらによって、真空紫外波長領域で良性複屈折の存在が示され⁵⁾、これを補償する方法として、〈111〉方位と〈100〉方位のレンズを組み合わせた方法が提案された⁶⁾。しかし従来の〈111〉方位の育成以上に、〈100〉方位で直径200 mm級の大形単結晶を安定的に効率よく量産するのは難しいとされてきた⁷⁾。この要因として以下の2点が考えられる。

*当社 総合研究所 **当社 総合研究所 Ph.D ***当社 生産技術本部 ****当社 総合研究所 理学博士

2.1 多結晶化の発生

大型 CaF_2 単結晶は一般に真空ブリッジマン法で育成される。ブリッジマン法は炉内に上部が高温で下部が低温となるような温度分布をつくり、原料を入れたるつばを上昇させて原料を溶かし、ゆっくり下降することでのつば内の融液を下部から上部方向に固化させることで単結晶育成を行う方法である。このブリッジマン法は同じ単結晶育成方法であるチョクラスキー法と比較して、大型で歪みの少ない単結晶が安価で作製できる利点がある²⁾。反面、ブリッジマン法は直接、るつばに接した状態で単結晶が成長するため、るつばから不純物が混入する可能性が高く、これが核となって異なった方位の結晶が発生しやすい、すなわち多結晶化しやすい問題を抱えている³⁾。図1に多結晶化の発生模式図を示すが、一般に CaF_2 単結晶の多結晶化はるつばに接した部分すなわち単結晶の外周部から発生する。このことから、多結晶核の発生はるつばの表面状態に影響を受けているものと考えられる。

2.2 優先成長方位の存在

CaF_2 単結晶の育成方位制御が困難なことから、優先成長方位の存在が予想される。そこで筆者らは、自然核発生によって CaF_2 単結晶を育成し、その優先成長方位の調べた。図2は、種結晶を使用せずに CaF_2 単結晶を12本育成し、X線ラウエ法によって求めた結晶方位の分布を示したものである。この結

果は、 CaF_2 単結晶に優先成長方位が存在し、この $\langle 110 \rangle$ 方向に成長しやすいことを意味している。従って目的の $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方位の育成効率が低い要因として、この優先成長方位の存在があげられる。

〔3〕高効率育成技術の開発

以上から、目的方位の大型 CaF_2 単結晶を高効率に育成することは容易でないと云える。この課題に対し、筆者らは種結晶を使った結晶成長方位の完全な制御、すなわち種結晶育成技術の確立を目標とし、主に多結晶化の阻止につながる各要素技術に焦点を当てて育成条件の最適化を進めた。

3.1 コーンアングルの最適化

種結晶育成の重要な技術として育成時の固液界面（結晶と融液の境界領域）の形状制御があげられる。これは結晶成長方向に固液界面の形状が適度な凸状に保つことで種結晶からコーン部、直胴部へと結晶成長が進行する際、多結晶の発生を防止して種結晶の方位を結晶全体に引き継ぐためである。この固液界面形状はるつばのコーンアングルが強く影響することから、その最適化を図った。実験は内径60mmのるつばを用い、コーンアングルを 90° から 180° の範囲で変えて育成を行った。図3にその検討結果の一例を示す。コーンアングルを除いて他は同じ条件で結晶育成を行った。図3から分かる

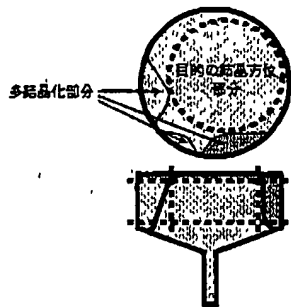
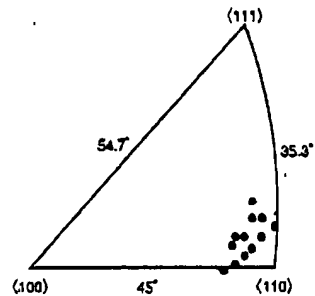


図1 CaF_2 単結晶の多結晶発生例 CaF_2 単結晶は容易に多結晶化し、その発生箇所は単結晶の内部よりも外周部に多い。

Fig. 1 Illustration of polycrystal generation during CaF_2 growth

CaF_2 becomes polycrystalline easily and the perimeteric section has more grain parts than the interior of the crystal.



●：自然核発生による CaF_2 単結晶の結晶方位

図2 CaF_2 単結晶の優先成長方位の存在 CaF_2 単結晶の自然核発生的な成長は $\langle 110 \rangle$ 近傍の方向に沿う傾向がある。

Fig. 2 Preferential orientation of CaF_2 single crystal growth

Spontaneous nucleated growth of CaF_2 single crystal tends to orient in the direction close to $\langle 110 \rangle$.

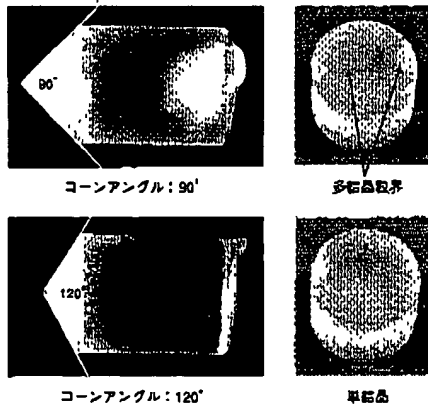


図3 結晶育成時のコーンアングルの検討 結晶育成時の固体と液体の界面の形状に影響を与えるるつばのコーンアングルの検討を行い、 120° 付近は多結晶化が少なく、高効率な育成に適している。

Fig. 3 Effect of crucible cone angle on crystal quality

The cone angle of the crucible affects the shape of the interface between solid and liquid; about 120° is suitable to avoid polycrystallinity.

ように、90°では多結晶粒界が発生したが、120°では良質な単結晶が得られ、多結晶の防止に適していることを確認した。この120°が多結晶の防止に適する要因としては筆者らが設定した炉内の温度勾配、結晶育成速度条件の中で理想的な固液界面の形状(上側に適度な凸状)を保てるためと推察している。

3.2 るつば構造の検討

ブリッジマン法では原料溶融から育成、冷却に至るまで、単結晶は常にるつばに接している。このことから、るつばの内面形状や材質を多結晶化が生じにくいものにする必要がある。いくつかの実験で、多結晶化が生じたるつばの位置には構造的な欠陥が多く存在することが分かった。この問題を解決するには次の2点が必要と考えた。すなわち、①るつば内面を微細なレベルで最適にすること、②るつば材質をCaF₂と反応性の低いものにするものである。そこで筆者らは種々の材質および内面状態のるつばを試作し、実際にCaF₂単結晶を育成してその効果を確認した。図4は従来のるつばで育成したCaF₂単結晶と、上記①②を考慮して開発したるつばで育成したCaF₂単結晶インゴットの比較写真である。従来のるつばではインゴット表面にCaF₂単結晶の白色粒子と思われる付着が多く、るつば表面との反応が示唆される。一方開発した

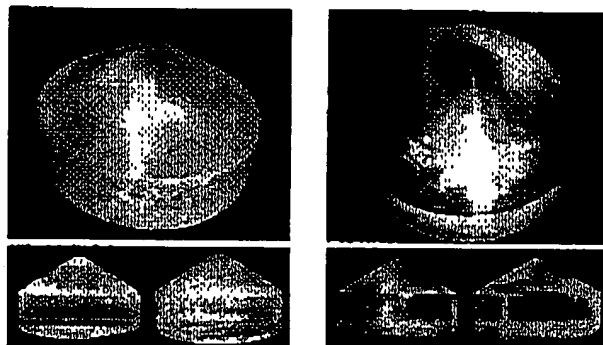
るつばで育成したCaF₂単結晶は透明性が高く、るつばとの反応のない良好な単結晶であった。以上の検討から、るつば内面形状の最適化とるつば材質を反応性の低い材料とすることで、高効率でCaF₂単結晶が育成可能なことが確認できた。

3.3 炉内育成温度条件の最適化

多結晶化を阻止する高効率育成には炉内温度分布の詳細な把握と、最適温度分布を実現する炉構造の設計が重要である。しかし、温度分布の実測はきわめて難しい。そこで温度分布の解析を計算機シミュレーション法から行った。図5に炉内温度分布の計算結果の一例を示す。真空ブリッジマン炉では炉内圧力が10⁻²Paの減圧下のため、対流伝熱はほとんどなく、輻射伝熱のみで温度分布が形成される。図5の結果では、(a)るつば内部の等温分布の形状が上側に凸になっていて単結晶育成時の固液界面形状を結晶成長方向に凸になるよう制御できること、(b)単結晶部分の温度勾配が十分にあり、単結晶を用いた結晶育成が可能なこと、等が確認できる。これらのシミュレーション結果は熱電対を用いた実測値とほぼ一致し、単結晶育成条件の予測に有効であることが分かった。

3.4 スカベンジャーの最適化

CaF₂単結晶の光学特性を向上させるためには、結晶育成を



従来のるつばで育成した
CaF₂単結晶
(育成効率: <50%)

開発したるつばで育成した
CaF₂単結晶
(育成効率: ≥95%)

図4 開発した単結晶育成るつば技術の適用前後のCaF₂単結晶外観と育成効率の比較。開発したるつばCaF₂の付着が低減され、育成効率は著しく向上する。

Fig. 4 Appearance of CaF₂ single crystals before and after application of the newly developed crucible technology for single crystal growth

The developed technology will reduce the adhesion of CaF₂ to the crucible; the growth efficiency will improve sharply.

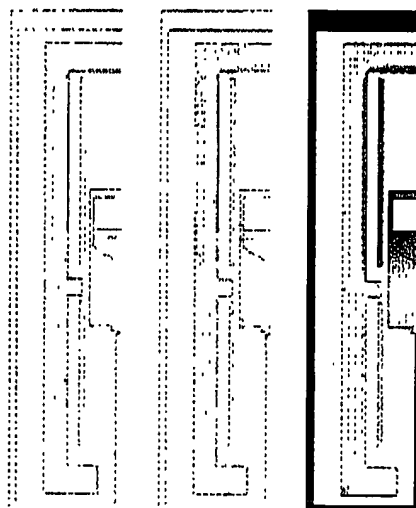


図5 シミュレーション法による炉内育成温度条件の最適化。炉内の空間温度分布の適正化はシミュレーション解析を元に行った。その結果は実測値とほぼ一致した。この手法は育成条件の設定に有効である。

Fig. 5 Optimization of the growth temperature conditions in the furnace by a simulation method

The simulation results practically conformed to the actual measurement. The method will be effective in the setup of growth conditions.

行う過程で結晶外へ不純物を排除することが必要である。不純物として混入するおそれのあるものは、①原料中の不純物、②原料、つまり、炉内に吸着した酸素等、③ろつば材である。これらの中で特に②の酸素等の混入は光学特性への影響が大きいため、育成段階で適切な化合物をスカベンジャーとして添加し、酸素等を捕集して排出する技術が有効である。そこで筆者らは、添加するCaF₂原料と添加するスカベンジャーの組み合わせを調べながら、十数種類の条件についてCaF₂単結晶の育成を行い、光学特性を評価した。図6にその検討結果の代表例として、得られたCaF₂単結晶の透過率を示す。スカベンジャー未添加のCaF₂単結晶はArFエキシマレーザーの波長193 nmの光を透過しないことが分かる。一方スカベンジャーを添加した場合は、添加するCaF₂原料に依存するものの、波長193 nmに対して原料Bで透過率約92%（内部99.7%）、原料Aで透過率約90%（内部99.5%）と大幅に向上した。ただし原料Aでスカベンジャー添加した場合の透過率曲線は、原料Bでスカベンジャー添加した場合に比べて吸収端が長波長にシフトしているのに加え、波長170 nm付近で円状の吸収が見られる。これは原料Aのみ特有の不純物が存在していることを示唆している。原料中の不純物は、単に透過率だけでなく、他の結晶特性への影響も考えられるため、総合特性の優れた半導体露光用レンズ材を提供する上で原料Bの選択が適

切であると考えられる。

以上の要素技術を組み合わせることで、〈111〉、〈110〉、〈100〉のいずれの方位でも良質で直径240 mm以上の大型CaF₂単結晶を95%以上の高効率で育成できる技術を開発した。図7に、〈111〉、〈110〉、〈100〉の各方位で成長させたインゴット写真と、それぞれの結晶をディスク状に加工してクロスニコルで観察した結果を示す。〈110〉、〈100〉方位については、結晶の対称性に対応した歪みが見られ、確かにその方位で育成されたことを確認することができる。

〔4〕 低応力育成技術の開発

半導体リソグラフィのレンズ用途では光学特性の均一性に優れた材料が必要であり、CaF₂単結晶の内部応力、歪み、複屈折率をいかに低減し、屈折率の均一性を実現できるかが課題である。一般にCaF₂単結晶では、1-2か月の長時間をかけてアニール処理が必要とされるが、その理由として単結晶育成直後の内部応力、歪み、複屈折率が大きいためと考えられる。したがって、単結晶育成時点で十分に内部応力等を低減できれば、アニール時間の短縮に加え、アニール後の結晶品質向上が期待できる。そこで従来の高効率育成の炉構造に比べてさらに小さな温度勾配を実現し、CaF₂単結晶の低応力育成を試みた。育成した〈100〉方位CaF₂単結晶をディスク状

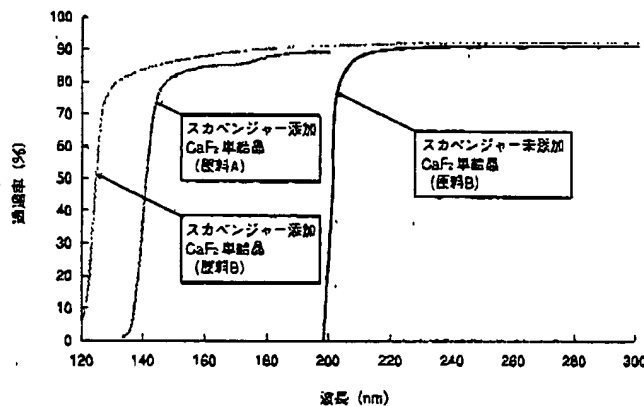


図6 スカベンジャーを添加して育成したCaF₂単結晶の透過率。結晶育成段階の不純物排除のためスカベンジャーを使用し、原料とスカベンジャーの選択適正化によって透過率の高い結晶が得られる。

Fig. 6 Effect of the scavenger on optical transmittance of CaF₂ single crystals

In order to carry out impurity exclusion during crystal growth, the scavenger is used; a high transmittance crystal is obtained by the selection of suitable raw materials and a proper scavenger.

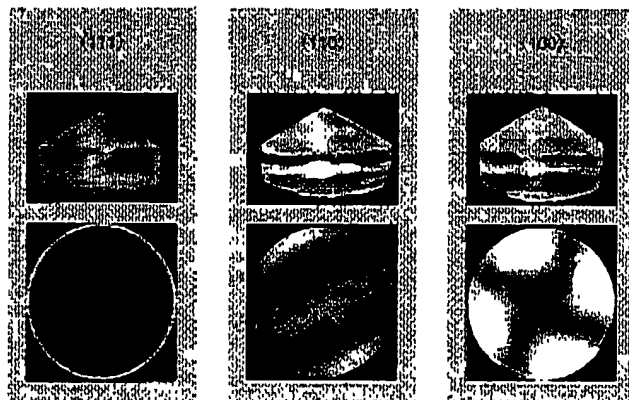


図7 開発した高効率育成法による〈111〉〈110〉〈100〉CaF₂単結晶（上段：育成品外観、下段：クロスニコル観察結果）。開発した高効率育成法は〈111〉〈110〉〈100〉の方位に影響されず240mm以上の大口径単結晶を95%以上の効率が結晶成長できる。

Fig. 7 <111> <110> <100> CaF₂ single crystals grown by the developed growth technology (upper: as-grown crystals, lower: observation between crossed nicols)

The developed growth method suits the growth of crystals along the direction of <111> <110> or <100>, and can grow the single crystals having a diameter of more than ϕ 240mm with yield of 95% or more.

に加工し、クロスニコル観察、複屈折分布、エッチピット密度を評価した結果を、従来の高効率育成の結果と比較して図8に示す。図8から従来の高効率育成に比べて低応力高効率育成は、①クロスニコル観察結果で結晶内の高応力（白色）部分が低減できる、②複屈折率平均値を約1/5～1/6に低減できる、③内部応力の存在で発生すると考えられるエッチピット密度を1桁低くできる、等の向上が分かる。

〔5〕精密アニール法の検討

半導体リソグラフィーのレンズ用途に要求される光学特性を満たすには精密アニール処理が必須である。その際のアニール用する材料の選定がアニール条件の中の最も重要な条件の一つと言える。そこでまず、密度、熱伝導率、機械的強

度、 CaF_2 単結晶との反応性の観点から①カーボン、②多孔質カーボン、③ガラス状カーボン（GC）、および④多孔質GCの4つの材料を選定した。そしてそれらの材料を使った炉構造の温度分布シミュレーション法を用いて、最適材料として多孔質カーボンを選定した。シミュレーション結果から、この材料を使ったアニール炉では温度差を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下にでき、従来のカーボンの結晶内温度差の1/20以下にできることが分かった。そこでこの多孔質カーボンを用いて実際にアニールを試みた。図9に〈100〉方位 CaF_2 単結晶のアニール前後のクロスニコル観察結果と複屈折分布評価結果を示す。これら比較から結晶内の応力・複屈折の偏りは大幅に低減し、全体的に低応力化・低複屈折化が可能であることが確認できた。

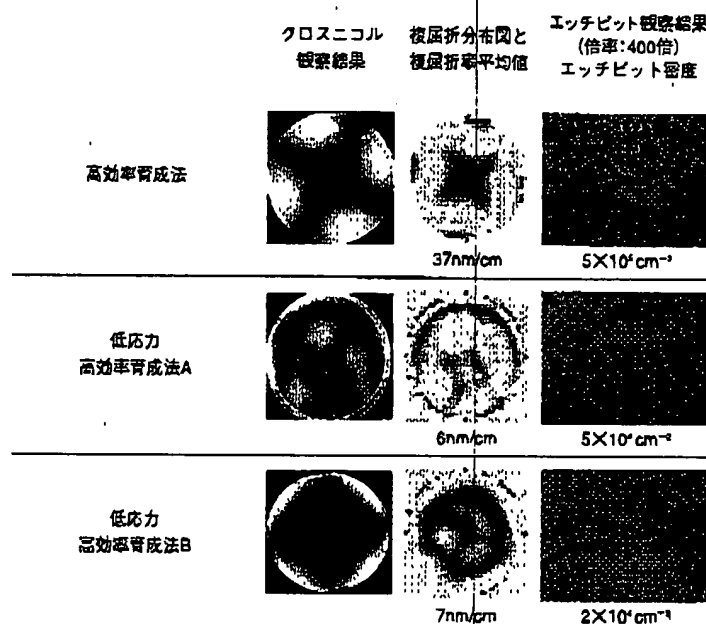


図8 低応力高効率育成法の開発
〔〈100〉方位 CaF_2 単結晶〕 低応力高効率育成法は従来法と比較し、結晶内の応力、複屈折率平均値、エッチピット密度が大幅に低減し、品質的に優れた結晶が得られる。

Fig. 8 Development of low-stress high efficiency growth method [〈100〉 CaF_2 single crystal]

Compared with the conventional method, newly developed method will sharply reduce the stress, average birefringence and etch pit density in the crystal, resulting in excellent quality crystals.

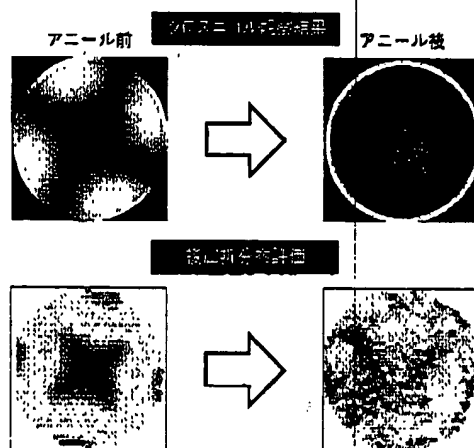


図9 アニールによる〈100〉方位 CaF_2 単結晶の複屈折の低減化 シミュレーション解析支援のアニールで結晶全体の応力・複屈折の偏りは大幅に低減し、低応力化・低複屈折化が可能である。

Fig. 9 Reduction of the Birefringence of 〈100〉 CaF_2 single crystal by annealing

The uneven distribution of the stress birefringence in the whole crystal is sharply reduced by the annealing process supported by simulation analysis, resulting in the reduction of the total stress birefringence.

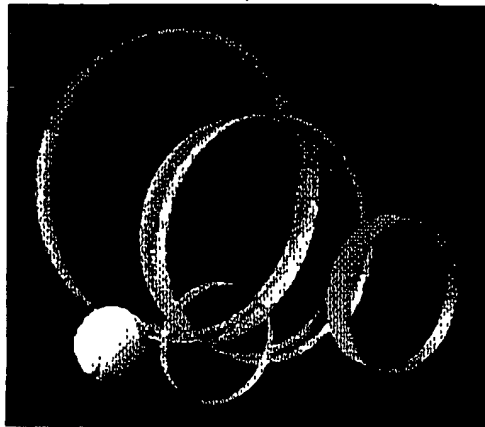


図10 開発技術で作製した大型CaF₂単結晶 これらの大型CaF₂単結晶は次世代半導体リソグラフィ分野へ適用が期待される。

Fig. 10 Large size CaF₂ single crystals produced by the developed technology

These CaF₂ single crystals are expected to be applied in the field of next-generation semiconductor lithography.

〔6〕 結 言

半導体リソグラフィ分野の技術的課題である大型〈111〉〈100〉CaF₂単結晶の量産技術確立を目的に、るつば構造、シミュレーション解析に基づく育成環境、スカベンジャーの適正化を図り、これらの要素技術を組み合わせた高精度な結晶方位制御高効率育成法の開発を行った。その結果、〈111〉〈100〉いずれの方位においても図10に示すような直径240mm以上の大型単結晶を高効率に作製する技術を確立することができた。今後、これらの要素技術を更に進化させ、本技術を適用した良質のCaF₂単結晶が半導体リソグラフィ分野の発展に寄与することを期待する。

終わりに、CaF₂単結晶の研究開発に関しご指導、ご討論いただいた湘南工科大学石井清名教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 金子、延壽：応用物理, 73, 2, 199 (2004)
- 2) 大和：応用物理学会次世代リソグラフィワークショップ予稿集, p15 (2003)
- 3) 柳、純田、乾、西島、福田：第48回人工結晶討論会講演要旨集, p7 (2009)
- 4) 代谷、石橋、藤重、外：日立化成テクニカルレポート, 40, 26 (2003-1)
- 5) J.H. Burnett et al.: Phys. Rev. B 64, 241102 (2001)
- 6) H. Jasper et al.: Conference Record of 3rd Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2002)
- 7) N. Senguttuvan, K. Sumiya, et al.: Conference Record of 3rd Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2002)
- 8) N. Senguttuvan, K. Sumiya, et al.: Conference Record of 4th Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2003)

編集後記

日本の経済発展を牽引してきたのは製造業におけるモノづくりの力、つまり生産技術力でした。近年、研究開発の重要性が叫ばれていますが、生産技術も重要であることは少しも変わっていません。むしろ、重要性は増す一方です。

そこで今回のテクニカルレポートでは、生産技術にスポットを当ててみました。一見地味ですが、生産技術は利益を生み出す重要な要素の一つです。世界的な大競争が進みつつある現在、研究開発力と生産技術力は企業の発展を支える車の両輪として、常に世界最先端の技術が求められます。

生産技術は論文にしにくい技術領域ですが、皆さんの忌憚のないご意見、ご指導をお願いいたします。

A.K.

お問い合わせ先

・掲載事項に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスのお問い合わせフォームをご利用くださるか、または下記事務局までお問い合わせください。

お問い合わせページアドレス：

http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/contact/ina_other.html

・「製品紹介」に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスの各製品紹介をクリックして、お問い合わせフォームをご利用ください。

製品紹介ページアドレス：

<http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/products/index.html>

編集委員

相 原 豊 雄	大 塚 英 二	岡 村 昌 彦	鍋 治 隆	金 久 修
川 口 邦 雄	戸 部 隆 男	中 島 文 一 郎	中 村 吉 宏	中 山 憲 一
藤 岡 厚	堀 部 治	前 川 豊	松 本 泰 一	山 寺 隆 哲
横 澤 舜 莊	吉 田 健	森 節 之	太 田 文 彦	村 形 哲
宮 崎 安 弘				

日立化成テクニカルレポート 第43号

発行 2004年7月

発行元 日立化成工業株式会社

〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号(新宿三井ビル) 電話 (03)3346-3111(大代表)

事務局 研究開発推進室 電話(03)5281-2380

編集・発行人 泉山 晃

印刷所 日立インターメディアックス株式会社

〒101-0054 東京都千代田区神田錦町二丁目1番地5号 電話 (03)5281-6001(ダイヤルイン案内)

©2004 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan(禁無断転載)

本資料に掲載している物性値は保証値ではありません。参考値です。実際の使用に当たりましては事前に十分なチェックをお願いいたします。



この印刷物は環境に配慮し、植物性大豆油インキを使用しています。



Partial translation of literature (1), Hitachi Chemical Technical Report, No.43, 19-24 (2004-7)

3.2 Consideration of crucible structure

In the Bridgman method, single crystals are in contact with a crucible all the time, from the raw material melting and crystal growth to the cooling. Accordingly, the crucible must have an inner surface configuration and material that will not induce polycrystallization. Some experiments have revealed many structural defects in crucibles that caused polycrystallization. To solve this problem, the following two will be necessary. First, the crucible inner surface must be optimized with a microscopic level, and second the crucible must be made of a material having low reactivity with CaF_2 . The authors have prepared crucibles of varied materials and inner surface conditions, and have actually grown CaF_2 single crystals to observe the effects. The pictures shown in Fig. 4 compare a CaF_2 single crystal ingot grown in a conventional crucible and a CaF_2 single crystal ingot grown in a crucible developed considering the above two points. The ingot grown in the conventional crucible is shown to have many white particles that are probably CaF_2 single crystals adhering on the surface, which indicates reaction with the crucible surface. On the other hand, the CaF_2 single crystal grown in the newly developed crucible is highly transparent and has no trace of reaction with the crucible. The above consideration establishes that the optimization of crucible inner surface configuration and the selection of low-reactivity crucible material enable high-efficiency growth of CaF_2 single crystals.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.